



Attorney Docket No.: 08009.0008
Customer Number 22,852

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Toshiki MAEDA et al.

Application No.: 10/715,525

Filed: **November 19, 2003**

For: **ACTIVE MATERIAL FOR POSITIVE
ELECTRODE OF LITHIUM SECONDARY
BATTERY**

)
)
)
) Group Art Unit: 1745

)
) Examiner: **Not Yet Assigned**
)
)
)

**Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450**

Sir:

CLAIM FOR PRIORITY

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119, applicants hereby claim the benefit of the filing date of Japanese Patent Application No. 2002-337101, filed November 20, 2002, for the above-identified U.S. patent application.

In support of this claim for priority, enclosed is one certified copy of the priority application.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

Dated: March 16, 2004

By: David W. Hill
David W. Hill
Reg. No. 28,220

DWH/FPD/sci
Enclosures

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 2 0 日
Date of Application:

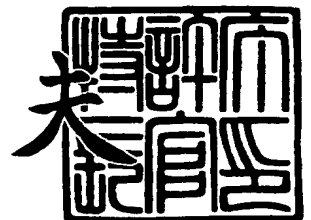
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 3 7 1 0 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 3 7 1 0 1]

出 願 人
Applicant(s): 住友金属鉱山株式会社
 トヨタ自動車株式会社
 株式会社デンソー

2 0 0 3 年 1 2 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 KSMK1488-P

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01G 33/00

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 5 住友金属鉱山株式会社
新居浜研究所内

【氏名】 前田 俊輝

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 飯坂 浩文

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

【氏名】 鈴木 寛

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

【氏名】 山田 学

【特許出願人】

【識別番号】 000183303

【氏名又は名称】 住友金属鉱山株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000003207

【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000004260

【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【代理人】

【識別番号】 100084087

【弁理士】

【氏名又は名称】 鴨田 朝雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100108877

【弁理士】

【氏名又は名称】 鴨田 哲彰

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 044004

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池正極活物質およびリチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $Li_x(Ni_{1-y}Co_y)_{1-z}M_zO_2$ ($0.98 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.2$ 、 $M=Al$ 、 Zn 、 Ti および Mg の 1 種以上) で表され、リートベルト解析による結晶中 Li サイトの Li 席占有率が 98% 以上を有し、且つ、平均粒径 $5 \sim 15 \mu m$ の球状二次粒子であることを特徴とするリチウム二次電池正極活物質。

【請求項2】 水洗処理した場合、水洗処理後の比表面積と水洗処理前の比表面積との差が、 $1.0 m^2/g$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池正極活物質。

【請求項3】 請求項1または2に記載の二次電池正極活物質を正極として使用したことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム・ニッケル複合酸化物を正極活物質に用いるリチウム二次電池に関し、特に、初期容量を向上させることが可能なリチウム二次電池正極活物質に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウム二次電池は、小型で高容量であることから、携帯電話、ビデオカムおよび PDA (Personal Digital Assistants) などの小型移動機器の電源として搭載され、急激に社会に浸透した。さらに最近では、ハイブリッドカーに代表される自動車への搭載を目指して、研究および開発が進められている。そのような中、社会からはより高容量で、安全性および出力特性の優れた電池の要求が高まってきた。

【0003】

リチウム二次電池の正極材料の一つであるリチウム・ニッケル複合酸化物 (以

下、LNOとする)は、現在、主流のコバルト酸リチウムと比べて、高容量であることや、原料であるNiがCoと比べて安価で、安定して入手可能であることなどの利点を持っていることから、次世代正極材料として期待され、活発に研究および開発が続けられている。リチウム二次電池では、充電の時、リチウムは正極を構成している正極活物質から電解液中に溶解し、セパレータを通して、負極の、層間にリチウムを保持できる例えば黒鉛層に入っていく。放電時にはその逆の反応が起き、リチウムは負極から出て、セパレータを通り、正極活物質のリチウム層のリチウム席にもどっていく。このように、リチウム二次電池では充放電の際に、リチウムはリチウムイオンとなって正極・負極間を往復している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

このようなLNOを用いた二次電池を自動車用に搭載する場合、高容量であることが重要な特性の一つである。従来の取り組みを見ると、例えば、特開平6-60887号公報では、 Li_xNiO_y (ただし、 $0 < x \leq 1.3$ 、 $1.8 < y < 2.2$) を主材とする正極において、特定の格子面のX線回折強度比が規定された正極材で、BET法による比表面積が $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものが大きな放電容量を有しているとしている。一方、特開平10-162830号公報では、 LiNiO_2 粉末あるいは $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 粉末 (ただし、 $0 < x \leq 0.4$ 、 $\text{M} = \text{Co}$ 、 Mn 、 B 、 Al 、 V 、 P 、 Mg 、 Ti の一種以上) 中の硫黄含有量が0.5質量%以下であることを前提として、比表面積が $0.01 \sim 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが、保存特性の観点から好ましいことが記載されている。上記のように、初期容量の向上に関して、LNOの比表面積に関する知見は、未だ定まっていなかった。

【0005】

また、特開2000-30693号公報にあるように、高い初期容量を得るには、より高いLi席占有率(97%以上)を持ったLNOでなければならないことが知られている。ただし、Li席占有率が98%以上になると、初期容量との相関はうまく取れず、より高容量のリチウム二次電池を開発していく上には、初期容量との相関がある他の新たな指標が必要となっていた。なお、特開2000

－30693号公報に記載されるLNOは、一次粒子の平均粒径を規定しているが、その二次粒子平均粒径については規定されていない。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明のリチウム二次電池正極活物質は、一般式 $Li_x(Ni_{1-y}Co_y)_{1-z}M_zO_2$ ($0.98 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.2$ 、 $M=Al$ 、 Zn 、 Ti および Mg の1種以上)で表され、リートベルト解析による結晶中 Li サイトの Li 席占有率が98%以上を有し、且つ、平均粒径 $5 \sim 15 \mu m$ の球状二次粒子である。

【0007】

当該球状二次粒子は、水洗処理により比表面積が安定する。水洗処理後の比表面積と水洗処理前の比表面積との差が、 $1.0 m^2/g$ 以下であることが望ましい。

【0008】

また、本発明のリチウム二次電池は、前記二次電池正極活物質を正極として使用する。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0010】

本発明は、一般式 $Li_x(Ni_{1-y}Co_y)_{1-z}M_zO_2$ ($0.98 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.2$ 、 $M=Al$ 、 Zn 、 Ti および Mg の1種以上)で表されるLNO(リチウム・ニッケル複合酸化物)を提供する。

【0011】

以下に、各要素について説明する。

【0012】

Co

LNO中のCoは、サイクル特性の向上に寄与するものであるが、 y の値が0

．05よりも小さいと、十分なサイクル特性を得ることはできず、容量維持率も低下してしまう。また、 y の値が0.4を超えると、初期放電容量の低下が大きくなってしまう。また、高価なCoの量が増加することとなり、コストの観点からも実用的ではなくなってしまう。

【0013】

M

添加元素であるMは、Al、Zn、Ti、Mnのいずれか1種類以上であり、リチウム・ニッケル複合酸化物結晶中に均一に拡散されると、リチウム・ニッケル複合酸化物の結晶構造が安定化する。このことによって、リチウム二次電池の熱安定性を高めることができる。添加量を示す z は、0.01よりも少ないと、結晶構造の安定化が認められず、 z が0.2を超えると、結晶構造の安定化はより向上するが、初期放電容量の低下が大きくなってしまうため、好ましくない。

【0014】

元素以外の初期容量因子

本発明者らは、上記LNOに関し、Li席占有率と二次粒子の形状および大きさを規定したLNOであり、さらに、水洗処理前後の比表面積差が小さい方が正極活物質として好ましく電池の初期容量の増加につながることを見出した。正極活物質として上記の特性を持つことによって、高い初期容量を有するリチウム二次電池が可能となる。

【0015】

Li席占有率

Li席占有率とは、層状岩塩構造を有するLNO結晶、すなわち、LiNiO₂中のLi層LiサイトをLiイオンが占める割合のことを示している。

【0016】

Li席占有率が低い場合は、Li席にLiが存在せず、Ni、Co、M (M=Al、Zn、Ti、Mg) 原子がLi席に存在し、Liは多くの場合、結晶の系外に出て、炭酸リチウムなどになって存在している可能性が高い。このため、LNO結晶としては不完全であり、十分な容量を持ち、サイクル特性の良いリチウ

ム二次電池の正極活物質とはならない。

【0017】

Li 席占有率は、リートベルト解析を用いて算出する。ここで、リートベルト解析とは、結晶構造モデルを仮定し、その構造から導かれる X 線回折パターンを実測された X 線回折パターンに合うように、その結晶構造の各種パラメータ（格子定数や Li 席占有率など）を精密化する方法である。

【0018】

より高い初期容量を持ったリチウム二次電池を得るには、より高い Li 席占有率を持った LNO でなければならない。先に述べたように、Li 席占有率が 98% 程度までは初期容量との相関が良く、Li 席占有率が高いほど初期容量は高くなる。しかし、98% を超えると、初期容量との相関は良くなく、他のパラメータで電池特性との関係を見ていく必要があった。従って、より大きな初期容量を持った電池を得るには、Li 席占有率が 98% 以上であることに加えて、他の初期容量と相関のあるパラメータで特徴づけられる LNO を得ることが必要であった。

【0019】

二次粒子の平均粒径

平均粒径が $5\ \mu\text{m}$ 未満では、比表面積が増加し、電池にした際に、充放電時の反応が急激に起こる可能性もあり、危険である。また、LNO のタップ密度が下がり、単位質量当たりの放電容量の低下につながってしまう。一方、 $15\ \mu\text{m}$ を超えると、粒子が大きくなりすぎ、電解液が内部まで到達できず、あるいは Li の粒子内部での拡散が進まず、利用率が下がってしまうし、電極作製時に粒子が割れやすくなり電池密度が上がらなくなってくる。

【0020】

平均粒径の測定は、レーザー方式粒度分布測定装置（マイクロトラック粒度分布測定装置）を用いて行った。

【0021】

LNO の水洗処理

本発明者らが、より高い初期容量を持ったリチウム二次電池を得られる LNO

の特徴に関して調査した結果、LNOを水洗処理した場合に、水洗処理後の比表面積と水洗処理前の比表面積との差が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるLNOを、正極活物質に用いたリチウム二次電池の初期容量が高くなることを見いだした。

【0022】

水洗処理とは、合成したLNOと水を混合攪拌し、所定の時間後ろ過して、得られた澱物を乾燥する処理をいう。このようにLNOを水洗処理すると、LNO二次粒子表面に付着していた Li_2CO_3 や Li_2SO_4 といった不純物が除去されることにより、二次粒子を構成する一次粒子が表面に表れ、該一次粒子の大きさが小さいために、水洗処理後の比表面積が増加する。また、結合がしっかりしていないLNOは、水洗処理により二次粒子が壊れて一次粒子が分離する。これらの影響により、水洗処理後のLNOの比表面積は、材料である粉体が、本来、持っている特性を表していると考えられる。

【0023】

水洗処理が不十分であると、 Li_2CO_3 や Li_2SO_4 等が除去しきれず、水洗処理後の比表面積が安定しないので、水洗処理の完了は、比表面積の変化が小さくなり、安定したことをもって終点とし、測定された水洗処理時間を目安とすることで、十分に水洗処理をすることができる。

【0024】

本発明のリチウム二次電池正極活物質は、作製したLNOの水洗処理を行い、水洗処理前後の比表面積の差が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のLNOであり、該LNOを正極活物質に用いることにより、高い初期容量のリチウム二次電池を得る。水洗処理前後の比表面積の差が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ を超えるLNOは、二次粒子を構成する一次粒子の大きさが小さすぎるため、粒子表面の結晶性の低下などから、放電特性が低下するものと推定される。あるいは、水洗処理によって二次粒子が壊れて、一次粒子が分離しやすいために、水洗処理前後の比表面積の差が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ を超えたのであって、このようなLNOは、一次粒子の結合が悪く、リチウムの移動が難しくなるため、電池特性が低下するものとも考えられる。

【0025】

【実施例】

以下に、表と図を参照しながら本発明の実施例を説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではない。

【0026】

(実施例 1～11、比較例 1～5)

Ni/Co のモル比が 0.83/0.17 になるように、硫酸ニッケル結晶、硫酸コバルト結晶を調合し、水で溶解して得た水溶液に、アンモニア水溶液を少量ずつ滴下しながら、 $\text{pH} = 11 \sim 13$ 、温度 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲で反応させることで、実施例 1～11、比較例 1～3 の $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ で表される球状二次粒子 (平均粒径 $5 \sim 15 \mu\text{m}$) を得た。また、晶析時のニッケル濃度をコントロールし、比較例 4、5 の $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ で表される球状二次粒子 (平均粒径 $4.8 \mu\text{m}$ 、 $16 \mu\text{m}$) を得た。

【0027】

得られた各二次粒子を水に入れて攪拌しながら、モル比で $\text{Al}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al}) = 0.03$ となるように、 NaAlO_2 を添加した後、硫酸を用いて $\text{pH} = 9.5$ に中和した。得られた球状二次粒子の組成は、 $(\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17})_{0.97}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ であった。

【0028】

さらに、得られた各球状二次粒子 (実施例 1～11、比較例 1～5) と水酸化リチウムとを、モル比で $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al}) = 1.04$ となるように調合し、ハイスピードミキサーに投入し、バインダーとして水を 8.4 wt% の割合で入れて混合した。得られた造粒物を、酸素雰囲気調整した炉内で、実施例 1～11、比較例 4、5 は焼成温度 750°C にて焼成した。比較例 1～3 は、焼成温度 690°C にて焼成した。得られた焼成物をピンミル解砕機にて解砕した。得られた焼成物である正極活物質の組成は、 $\text{Li}_{1.04}(\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17})_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ であり、平均粒径は表 1 に示す結果のようになった。

【0029】

得られた正極活物質 (実施例 1～11、比較例 1～5) の X 線回折の測定を行い、それぞれの Li 席占有率をリートベルト法にて決定した。

【0030】

X線回折の測定は、Cu-K α 線を用いたX線回折装置（リガク社製、形式RAD- γ VB）を使用した。得られたX線回折パターンを用いて、リートベルト解析をおこなった。リートベルト解析は、解析用ソフトウェア「RIETAN94」（フリーウェア）を用いた。

【0031】

リートベルト解析により得られたLi席占有率を表1に示す。

【0032】

【表1】

	Li席占有率 (%)	平均粒径 (μ m)	比表面積(m^2/g)			初期容量 (mAh/g)
			水洗前	水洗後	差	
実施例1	98.58	9.4	0.57	1.42	0.85	166.5
実施例2	98.20	8.8	0.53	1.45	0.92	168.2
実施例3	99.05	12.2	0.59	1.53	0.94	167.3
実施例4	98.25	10.0	0.65	2.04	1.39	163.7
実施例5	98.28	8.2	0.52	1.91	1.39	160.0
実施例6	98.45	10.0	0.62	1.94	1.32	159.7
実施例7	98.46	9.0	0.70	1.91	1.21	163.7
実施例8	98.41	9.0	0.67	1.99	1.32	162.9
実施例9	98.77	9.8	0.72	1.79	1.07	165.7
実施例10	98.33	5.0	0.87	1.89	1.02	164.0
実施例11	98.45	15.0	0.53	1.52	0.99	164.1
比較例1	97.82	8.7	0.62	1.71	1.09	162.9
比較例2	97.68	8.3	0.68	2.01	1.33	163.3
比較例3	97.86	10.1	0.60	1.87	1.27	161.1
比較例4	98.25	4.8	0.88	2.11	1.23	163.5
比較例5	98.28	16.0	0.49	1.70	1.21	159.7

【0033】

さらに、実施例1の正極活物質の比表面積を、窒素吸着法を用いた比表面積測定装置（ユアサアイオニクス社製、カンタソープQS-10）を用いて測定した

。次に、該正極活物質を 20 g と、水 500 g とをビーカーに入れ、スターラーにて攪拌した。温度は 25℃とした。1 分後、スラリーをろ過し、得られた澱物を真空乾燥機内で、150℃、24 時間乾燥した。水洗処理後の比表面積を測定し、水洗処理前の比表面積を引いた差も求めた。

【0034】

実施例 2～11、比較例 1～5 の正極活物質についても、実施例 1 と同様に測定した。

【0035】

表 1 に、正極活物質の水洗処理前の比表面積、水洗処理後の比表面積および水洗処理前後の比表面積の差を示す。実施例 1～3 では、水洗処理前後の比表面積の差が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

【0036】

さらに、それぞれの正極活物質を使用して、巻回型リチウム二次電池を作製した。

【0037】

まず、25℃の正極活物質と、カーボンブラックからなる導電材と、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) よりなる結着剤とを、85:10:5 の質量割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 溶液に溶解させ、正極活物質ペーストを作製した。得られた正極活物質ペーストを、コンマコートにてアルミ箔の両面に塗布し、100℃で加熱して乾燥させて正極を得た。該正極をロールプレス機に通して荷重を加え、電極密度を向上させた正極シートを作製した。

【0038】

続いて、グラファイトよりなる負極活物質と、結着剤としての PVDF とを 92.5:7.5 の質量割合で NMP 溶液に溶解させて、負極活物質ペーストを得た。得られた負極活物質ペーストを、正極と同様に、コンマコートにて銅箔の両面に塗布し、120℃で乾燥させて負極を得た。該負極をロールプレス機に通して荷重を加え、電極密度を向上させた負極シートを作製した。

【0039】

得られた正極シートおよび負極シートを、厚さ $25 \mu\text{m}$ の微多孔性ポリエチレ

ンシートよりなるセパレータを介した状態で巻回させて、巻回型電極体を形成した。正極シートおよび負極シートは、それぞれに設けたリードタブが正極端子あるいは負極端子に接合した状態で、前記巻回型電極体を電池ケースの内部に挿入した。

【0040】

エチレンカーボネート（EC）とジエチレンカーボネート（DEC）とを、3：7の体積比で混合した混合溶液よりなる有機溶媒に、電解液中で 1 mol/dm^3 となるように、リチウム塩として LiPF_6 を溶解させて、電解液を調整した。

【0041】

得られた電解液を、巻回型電極体が挿入された電池ケース内に注入し、電池ケースの開口部を密閉し、電池ケースを封止した。

【0042】

以上により、実施例1～11および比較例1～5の正極活物質を使用したりチウム二次電池を製造した。

【0043】

それぞれの正極活物質を使用したりチウム二次電池の充放電測定を行った。充放電測定は、作製した電池を24時間程度、放置し、OCVが安定した後、正極に対する電流密度： 0.5 mA/cm^2 、カットオフ電圧： $4.1-3.0\text{ V}$ として、初期容量を測定した。

【0044】

図1に、測定結果を示す。図2に、 Li 席占有率と初期容量の関係を示す。図3に、水洗処理前後の比表面積と初期容量の関係を示す。

【0045】

本発明の実施例1～11の正極活物質は、平均粒径 $5\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ の球状二次粒子であり、表1に示すように、リートベルト解析による結晶中 Li サイトの Li 席占有率が98%以上を有する。得られたりチウム二次電池の初期容量は、図2に■で示したように、比較的に高いことが分かる。

【0046】

また、本発明の実施例 1～3 のように、水洗処理前後の比表面積の差が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下では、他に比べて初期容量がより高いことが分かる。

【0047】

さらに、比較例 4 は、水洗前の比表面積が大きくなりすぎ、充放電時に反応が急激に生じた。比較例 5 は、水洗前の比表面積が小さすぎて、利用率が極めて低かった。

【0048】

(比較例 6)

$\text{Li}_{1.03}(\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17})\text{O}_2$ となるように、それぞれ調製した以外は、実施例 1 と同様にして、焼成物を得た。得られた焼成物である正極活物質の平均粒径は $10 \mu\text{m}$ であった。

【0049】

得られた正極活物質の X 線回折を行い、リートベルト解析を行った。

【0050】

また、結晶構造の安定性を評価するために、示差走査熱量測定を行い、発熱ピーク温度を調べた。測定は、 LNO を $\text{Li} = 0.3$ まで充電させた後、DEC で洗浄し、真空乾燥後、電解液を加えた試料について行った。

【0051】

また、実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池の充放電測定を行い、初期放電容量と 50 サイクル後の放電容量の比をサイクル維持率として評価項目とした。

【0052】

これらの結果を表 2 に示す。比較例 6 では、組成で Al が添加されていないため、初期放電容量は高い。しかし、発熱ピーク温度が Al を添加した実施例 1 の正極活物質 $\text{Li}_{1.04}(\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17})_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ の場合の 235°C に対し 223°C と低く、熱安定性が悪いことが分かる。

【0053】

(比較例 7)

$\text{Li}_{1.03}(\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17})_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_2$ となるように、それぞれ調製

した以外は、実施例 1 と同様にして、焼成物を得た。得られた焼成物である正極活物質の平均粒径は $10\ \mu\text{m}$ であった。

【0054】

得られた正極活物質の評価は、比較例 6 と同様に行った。結果を表 2 に示す。

【0055】

比較例 7 では、組成で Al 量が多く添加されており、発熱ピーク温度は高温側にずれて、Al 添加効果が表れている。しかし、初期放電容量の低下が顕著であった。

【0056】

【表 2】

	Li 席占有率 (%)	水洗処理前後 比表面積の差 (m^2/g)	初期放電容量 (mAh/g)	発熱ピーク 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	サイクル維 持率 (%) 50 サイクル後
比較例 6	98.76	1.05	190	223	90.5
比較例 7	98.14	1.40	95	253	95.5

【0057】

【発明の効果】

本発明により、初期容量の高いリチウム二次電池を提供することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

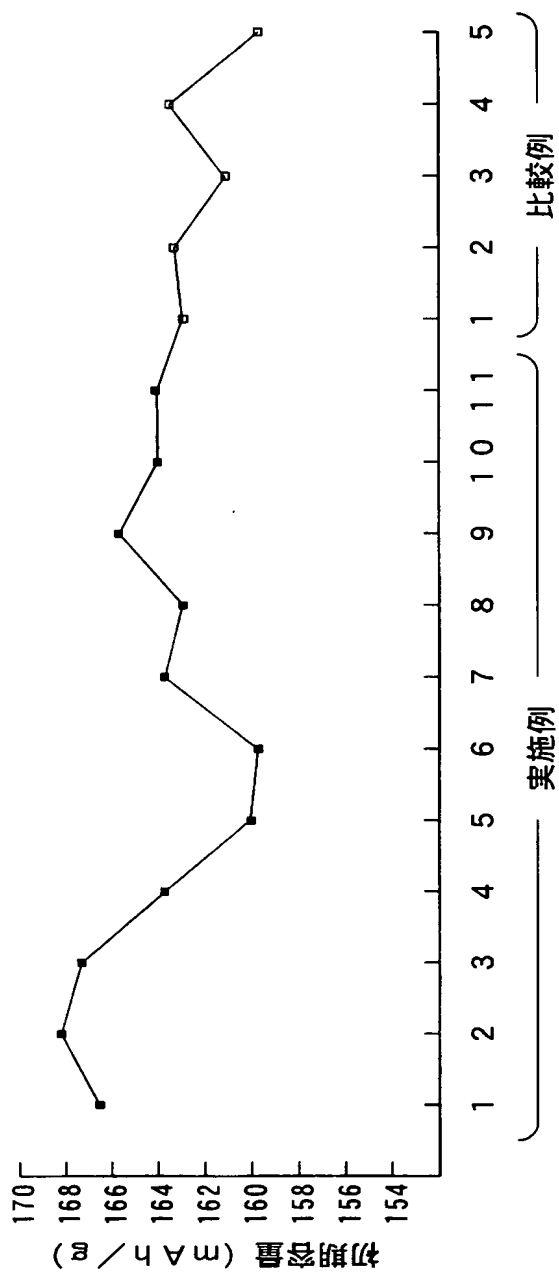
【図 1】 リチウム二次電池の充放電測定による初期容量を示すグラフである。

【図 2】 リチウム二次電池の Li 席占有率に対する初期容量の関係を示すグラフである。

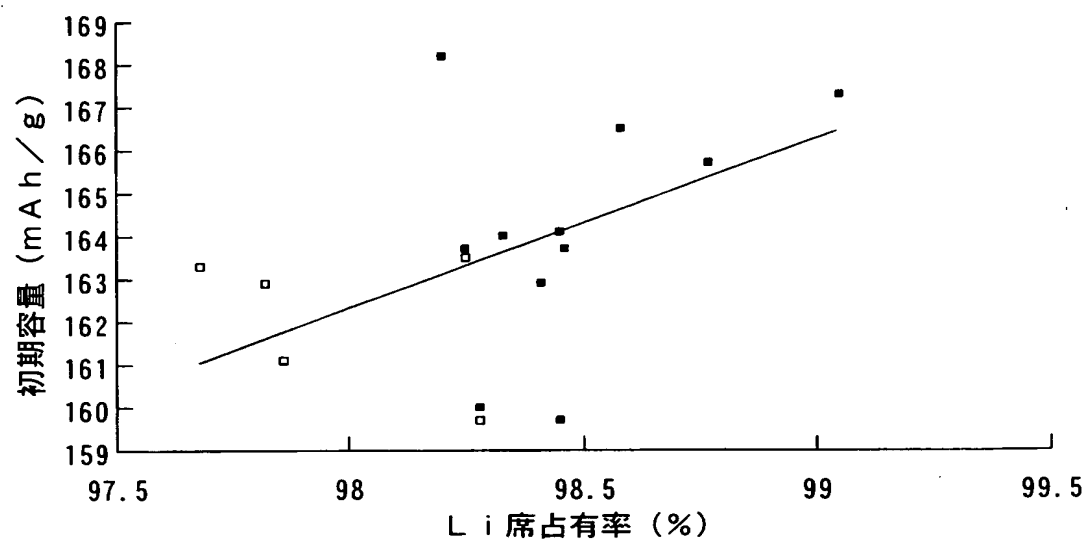
【図 3】 水洗処理前後の比表面積と初期容量の関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

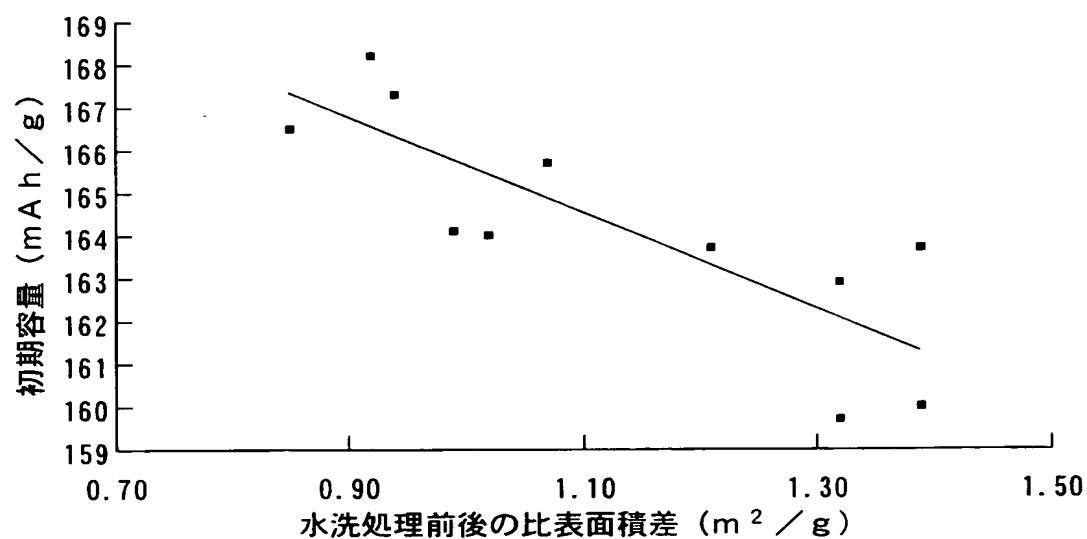
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 初期容量の高い L N O を提供する。

【解決手段】 一般式 $\text{Li}_x (\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ ($0.98 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.2$ 、 $\text{M} = \text{Al}$ 、 Zn 、 Ti および Mg の 1 種以上) で表され、リートベルト解析による結晶中 Li サイトの Li 席占有率が 98 % 以上を有し、且つ、平均粒径 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ の球状二次粒子である。さらに、水洗処理後の比表面積と水洗処理前の比表面積との差が、 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが望ましい。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 3 7 1 0 1
受付番号	5 0 2 0 1 7 5 4 7 5 4
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 2 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年11月20日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 3 7 1 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 3 3 0 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区新橋 5 丁目 1 1 番 3 号

氏 名

住友金属鉱山株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 3 7 1 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 2 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県豊田市トヨタ町1番地

氏 名

トヨタ自動車株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 3 7 1 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 2 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 0 月 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地

氏 名

株式会社デンソー